

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. September 2005 (29.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/089916 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01D 71/02**,
67/00, 69/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002747

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. März 2005 (15.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 013 173.2 17. März 2004 (17.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHIESTEL, Thomas** [DE/DE]; Darwinstrasse 8b, 70565 Stuttgart (DE).

(74) Anwälte: **SCHRELL, Andreas** usw.; Gleiss Grosse Schrell & Partner, Leitzstrasse 45, 70469 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: OLEOPHOBIC INORGANIC MEMBRANES AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: OLEOPHOBE ANORGANISCHE MEMBRANEN UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: Disclosed are oleophobic inorganic membranes and a method for the production thereof. Said membranes can be used before the fuel adsorbers of aeration systems in fuel systems and make it possible to separate the liquid fuel and the fuel vapor phase.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft oleophobe anorganische Membranen sowie Verfahren zu deren Herstellung, welche vor Kraftstoffadsorbern von Entlüftungssystemen von Kraftstoffanlagen eingesetzt werden können, und eine Trennung von flüssigem Kraftstoff und der Kraftstoffdampfphase ermöglichen.



WO 2005/089916 A1

Oleophobe anorganische Membranen und Verfahren zu deren Herstellung

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft oleophobe anorganische Membranen, insbesondere keramische und metallische Membranen, Verfahren zu deren Herstellung sowie Tankentlüftungsanlagen, insbesondere Kraftstoffadsorber, die oleophobe anorganische Membranen enthalten.

Verbrennungskraftmaschinen wie Verbrennungsmotoren, Brennstoffzellen, Turbinen, Düsenmotoren etc. für Kraftfahrzeuge, Flugzeuge, Schiffe und andere mobilen und stationäre Maschinen wie

10 Rasenmäher, Motorsägen, Stromgeneratoren etc. setzen zu ihrem Betrieb in der Regel einen Kraftstofftank voraus. Naturgemäß haben die eingesetzten Kraftstoffe wie insbesondere Ethanol, Methanol, Ottokraftstoffe Motorenbenzol, und Turbinenkraftstoff (JP 4), aber auch Dieselkraftstoffe, Kerosin, Motorenpetroleum und hoch siedende

15 Turbinenkraftstoffe (JP 5) unter Normalbedingungen einen hohen Dampfdruck und Siedebereiche, die im Bereich ab etwa 30°C liegen. Daher bilden sich in den Tankanlagen, insbesondere verstärkt durch die in mobilen Anlagen auftretende Vergrößerung der Oberfläche durch mechanische Durchmischung des flüssigen Kraftstoffs oder

20 durch dessen Erwärmung, Kraftstoffdämpfe, die bereits im Normalbetrieb einen erheblichen Druck auf die Tankanlagen und das Kraftstoffsystem ausüben können. Um eine Leckage oder ein Bersten zu verhindern, muss deshalb in Tankanlagen und Kraftstoffsystemen für entsprechenden Druckausgleich gesorgt werden.

25 Bekanntermaßen wird der Druckausgleich über ein aufwändiges Entlüftungssystem erreicht, worin in erster Linie, insbesondere basierend auf verschiedenen Schwimmern und Siphons, die Flüssigkeit

vom störenden Dampf getrennt werden soll, um zu verhindern, dass flüssiger Kraftstoff austritt. Insbesondere bei Kraftstoffen für Verbrennungsmotoren in Kraftfahrzeugen verbietet der gesetzliche Emissionsschutz das Austreten von Kraftstoffdämpfen aus der Tankanlage in die Umwelt. Das Entlüftungssystem ist daher meist als geschlossenes System ausgeführt. Zweckmäßigerweise schließt sich an das Entlüftungssystem der Tankanlage eine Adsorptionsstrecke an. Eine solche Adsorptionsstrecke beinhaltet einen Kraftstoffadsorber, der die austretenden Dämpfe bindet. Nach Bedarf ist durch ein „Spülen“ des Adsorbermaterials mit beispielsweise Frischluft eine Zuführung der gebundenen Kraftstoffdämpfe in die Verbrennung gewährleistet.

Um eine nachteilhafte rasche Überladung des Kraftstoffadsorbers durch den Kontakt des Adsorbers mit flüssigem Kraftstoff zu verhindern, müssen Maßnahmen getroffen werden, um einen Kontakt zwischen flüssigem Kraftstoff und dem Kraftstoffadsorber zu vermeiden.

Neben den Tankanlagen für Kraftstoffe für mobile und stationäre Verbrennungskraftmaschinen tritt diese Problematik auch bei anderen Tankanlagen oder Reaktoren bei der Verwendung hochflüchtiger Medien auf; beispielsweise bei der Produktion und Lagerung von organischen Lösungsmitteln oder in Kraftstoffraffinerien.

Das der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende technische Problem besteht demgemäß im Wesentlichen darin, Mittel und Verfahren bereitzustellen, die eine verbesserte und einfachere Trennung der Flüssigphase und der Dampfphase von organischen Lösungsmitteln, insbesondere von Kraftstoffen für Verbrennungsmotoren, ermöglicht. Dabei soll insbesondere ein einfacher Druckausgleich ermöglicht beziehungsweise der nachteilhafte Kontakt zwischen der Flüssig-

phase und einem Adsorber für die Dampfphase, insbesondere einem Kraftstoffadsorber, vermieden werden.

Das zugrundeliegende technische Problem wird gelöst durch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung einer oleophoben anorganischen Membran. Das Verfahren ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, dass eine anorganische Membran mit mindestens einer Perfluoralkylverbindung oberflächenmodifiziert wird und so eine oleophobe anorganische Membran erhalten wird.

Die Erfinder fanden überraschend, dass die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen oleophoben anorganischen Membranen von flüssigem Kraftstoff sehr schlecht benetzt werden. Ist die erfindungsgemäß erhaltene oleophobe anorganische Membran bevorzugt porös ausgebildet, kann der flüssige Kraftstoff trotzdem nur bei extrem großen Drücken durch die Membran hindurchtreten. Andererseits können die Kraftstoffdämpfe durch die Membranporen diffundieren. Vorteilhafterweise wird so eine einfache Trennung von flüssigem Kraftstoff und der Dampfphase ermöglicht und ein Druckausgleich in einer Tankanlage auf einfache Weise erreicht. Die anorganischen oleophoben Membranen der vorliegenden Erfindung eignen sich dabei insbesondere, um als Bestandteil einer Tankentlüftung Dampf von Flüssigkeit zu trennen. Die Tankentlüftung ist in erster Linie zum Druckausgleich (Gefahr des Berstens) notwendig. Die Membranen eignen sich auch, um vor einem Dampf- oder Lösemitteladsorber Dampf von Flüssigkeit zu trennen, um so ein schnelles Überladen des Adsorbers zu verhindern. Komplizierte Siphonsysteme, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, sind daher nicht mehr erforderlich, um ein Austreten von flüssigem Kraftstoff beziehungsweise ein schädliches Benetzen der Kraftstoff-

adsorber mit dem flüssigem Kraftstoff zu verhindern. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die anorganische Membran als poröse Membran ausgebildet und weist vorzugsweise eine Porengröße von 1 nm bis 100 µm auf.

- 5 Besonders vorteilhaft sind die eingesetzten anorganischen Membranen, wie keramische oder metallische Membranen gegen die meisten Kraftstoffe und organische Lösungsmittel inert. Im Gegensatz zu organischen Polymermembranen sind die erfindungsgemäß erhaltenen anorganischen Membranen dauerhaft gegen die Einwirkungen
10 der Kraftstoffe beziehungsweise der organischen Lösungsmittel stabil. Erfindungsgemäß ist die anorganische Membran eine keramische Membran. In einer weiteren bevorzugten Variante ist die anorganische Membran eine metallische Membran.

- 15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die anorganische Membran in der Oberflächenmatrix zusätzlich hydrophile Komponenten auf.

- Bevorzugt wird die anorganische Membran im erfindungsgemäßen Verfahren durch den Vorgang der Silanisierung mit Perfluoralkylverbindungen oberflächenmodifiziert und eine oleophobe anorganische
20 Membran erhalten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die anorganische Membran durch den Vorgang der Plasmabeschichtung mit Perfluoralkylverbindungen oberflächenmodifiziert.

- 25 Schließlich wird in einer weiteren Ausführungsform die anorganische Membran durch den Vorgang der Lackierung mit Perfluoralkylverbindungen oberflächenmodifiziert.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die oleophobe, mit Perfluoralkylverbindungen oberflächenmodifizierte anorganische Membran, welche bevorzugterweise mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist. Wie vorstehend dargestellt, kann die erhaltene oleophobe anorganische Membran zweckmäßigerweise in Kraftstofftankanlagen, in Entlüftungssystemen, innerhalb der Kraftstoffadsorptionsstrecke sowie vor einem herkömmlichen Kraftstoffadsorber eingesetzt werden, um den aufgefundenen technischen Effekt zu erzielen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der oleophoben anorganischen Membran in einem Entlüftungssystem, zum Beispiel einer Kraftstoffanlage, insbesondere vor einem herkömmlichen Kraftstoffadsorber beziehungsweise die Verwendung der Membran in einem verbesserten Kraftstoffadsorber, also einem an sich bekannten Kraftstoffadsorber, der vorgeschaltet eine anorganische, oleophobe Membran der vorliegenden Erfindung enthält.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein verbesserter Kraftstoffadsorber, welcher mindestens eine oleophobe anorganische Membran gemäß der Erfindung enthält.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine Kraftstoffadsorptionsstrecke, welche eine erfindungsgemäße oleophobe anorganische Membran und/oder den erfindungsgemäßen verbesserten Kraftstoffadsorber enthält.

Schließlich ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung auch ein Entlüftungssystem einer Kraftstoffanlage, welche eine erfindungsgemäße oleophobe anorganische Membran und/oder einen

erfindungsgemäßen verbesserten Kraftstoffadsorber der Erfindung und oder die erfindungsgemäße Kraftstoffadsorptionsstrecke enthält.

5 Gemäß der erfindungsgemäßen Lehre kann mittels der bereitgestellten oleophoben, mit Perfluoralkylverbindungen oberflächenmodifizierten anorganischen Membranen in technisch wesentlich einfacher Weise ein Druckausgleich in einer Tankanlage erreicht werden. Ein so realisierter Druckausgleich ist damit auch kostengünstiger und weniger störanfällig. Die Erfindung erlaubt darüber hinaus eine Gewichtsreduktion der Tankanlagen und ermöglicht so die Konstruktion
10 neuartiger verbesserter Tankanlagen.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer oleophoben anorganischen Membran aus einer anorganischen Membran und mindestens einer Perfluoralkylverbindung, wobei die anorganische Membran mit einer Perfluoralkylverbindung oberflächenmodifiziert wird und eine oleophobe anorganische Membran erhalten wird.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die anorganische Membran eine keramische Membran ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die anorganische Membran eine
10 metallische Membran ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die anorganische Membran durch Silanisierung mit Perfluoralkylverbindungen oberflächenmodifiziert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die anorganische Membran durch
15 Plasmabeschichtung mit Perfluoralkylverbindungen oberflächenmodifiziert wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die anorganische Membran durch Lackierung mit Perfluoralkylverbindungen oberflächenmodifiziert wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die anorganische Membran eine Porengröße von 1 nm bis 100 µm aufweist.
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Membran in der Oberflächenmatrix zusätzlich hydrophile Komponenten aufweist.

9. Oleophobe, mit Perfluoralkylverbindungen oberflächenmodifizierte anorganische Membran.
10. Membran nach Anspruch 9, erhältlich mit dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
- 5 11. Verwendung der oleophoben anorganischen Membran nach Anspruch 9 oder 10 in einem Entlüftungssystem, zum Beispiel einer Kraftstoffanlage oder/und vor einem Kraftstoffadsorber.
12. Kraftstoffadsorber, enthaltend mindestens eine oleophobe anorganische Membran nach Anspruch 9 oder 10.
- 10 13. Kraftstoffadsorptionsstrecke, enthaltend den Kraftstoffadsorber nach Anspruch 12.
14. Entlüftungssystem einer Kraftstoffanlage, enthaltend eine Membran nach Anspruch 9 oder 10 und/oder den Kraftstoffadsorber nach Anspruch 12 und/oder enthaltend die Kraftstoffadsorptionsstrecke nach
15 Anspruch 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/002747

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D71/02 B01D67/00 B01D69/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 925 254 A (M. LEMAIRE ET AL.) 20 July 1999 (1999-07-20) column 5, line 47 - line 59; claims 1,4; figure 2	1-10
A	US 4 720 400 A (J.L. MANNISO) 19 January 1988 (1988-01-19) the whole document	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 May 2005

Date of mailing of the international search report

24/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luethe, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/002747

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5925254	A	20-07-1999	FR 2731831 A1	20-09-1996
			GB 2298953 A , B	18-09-1996
			JP 8292294 A	05-11-1996
US 4720400	A	19-01-1988	US 4557957 A	10-12-1985
			AT 34317 T	15-06-1988
			AU 576490 B2	01-09-1988
			AU 2587784 A	22-11-1984
			CA 1224092 A1	14-07-1987
			DE 3471263 D1	23-06-1988
			EP 0142518 A1	29-05-1985
			HK 103991 A	27-12-1991
			JP 1930491 C	12-05-1995
			JP 5269903 A	19-10-1993
			JP 6059699 B	10-08-1994
			JP 1930492 C	12-05-1995
			JP 5269904 A	19-10-1993
			JP 6059700 B	10-08-1994
			JP 4064305 B	14-10-1992
			JP 60500905 T	20-06-1985
			WO 8403645 A1	27-09-1984
			ZA 8402018 A	29-05-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002747

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01D71/02 B01D67/00 B01D69/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 925 254 A (M. LEMAIRE ET AL.) 20. Juli 1999 (1999-07-20) Spalte 5, Zeile 47 - Zeile 59; Ansprüche 1,4; Abbildung 2	1-10
A	US 4 720 400 A (J.L. MANNISO) 19. Januar 1988 (1988-01-19) das ganze Dokument	1-14

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Mai 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Luethe, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002747

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5925254 A	20-07-1999	FR 2731831 A1	20-09-1996
		GB 2298953 A ,B	18-09-1996
		JP 8292294 A	05-11-1996
US 4720400 A	19-01-1988	US 4557957 A	10-12-1985
		AT 34317 T	15-06-1988
		AU 576490 B2	01-09-1988
		AU 2587784 A	22-11-1984
		CA 1224092 A1	14-07-1987
		DE 3471263 D1	23-06-1988
		EP 0142518 A1	29-05-1985
		HK 103991 A	27-12-1991
		JP 1930491 C	12-05-1995
		JP 5269903 A	19-10-1993
		JP 6059699 B	10-08-1994
		JP 1930492 C	12-05-1995
		JP 5269904 A	19-10-1993
		JP 6059700 B	10-08-1994
		JP 4064305 B	14-10-1992
		JP 60500905 T	20-06-1985
		WO 8403645 A1	27-09-1984
		ZA 8402018 A	29-05-1985